

JP 99/02847

2805.99

EU

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 16 JUL 1999

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 6月 9日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第176648号

出願人

Applicant(s):

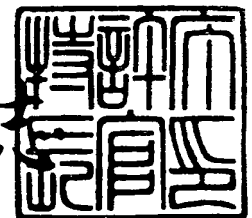
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3043059

【書類名】 特許願

【整理番号】 984067

【提出日】 平成10年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/08
C08G 63/16
C08J 5/00

【発明の名称】 植物保護資材

【請求項の数】 7

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県松戸市新松戸南1丁-323
【氏名】 石川 雅博

【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100090491
【郵便番号】 999-99
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル
【弁理士】
【氏名又は名称】 三浦 良和
【電話番号】 03-5820-5771

【手数料の表示】
【納付方法】 予納
【予納台帳番号】 026033
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

特平 10-176648

【包括委任状番号】 9402017

【書類名】 明細書

【発明の名称】 植物保護資材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部とポリカプロラクトン 1～200 重量部からなるポリエステル樹脂組成物を成形してなる植物保護資材。

【請求項 2】 脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸及び／又はアジピン酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂である請求項 1 記載の植物保護資材。

【請求項 3】 脂肪族ポリエステル樹脂が 1, 4-ブタンジオールをジオール成分とするポリエステル樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の植物保護資材。

【請求項 4】 脂肪族ポリエステル樹脂がポリエステル樹脂を脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化したものである請求項 2 又は 3 に記載の植物保護資材。

【請求項 5】 脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部とポリカプロラクトン 1～200 重量部からなるポリエステル樹脂組成物 100 重量部に対して無機充填剤 5～100 重量部を配合して得られる請求項 1～4 のいずれかに記載の植物保護資材。

【請求項 6】 無機充填材がタルクである請求項 5 に記載の植物保護資材。

【請求項 7】 ネット又はシートに成形された請求項 1～6 のいずれかに記載の植物保護資材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は生分解性を有するポリエステル樹脂組成物を成形してなる植物保護資材に関する。更に詳しくは、比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂を含みながら、これら自体よりも生分解性にも優れたポリエステル樹脂組成物、さらに無機充填剤を含有するポリエステル樹脂組成物をネット又はシートに成形してなる植物保護資材に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、植物がウサギ、鹿、牛、キリン等の草食動物により樹皮、枝、葉等を嚙られることを防ぐために、ブリキ板や金網やプラスチック製の板あるいはネットが使用されている。金属製の板または網は重い、錆びる、高価等の問題がある。プラスチック製のものは軽量、不錆、安価等のメリットとがあり、従来からポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等を材料にしたものが使用されされている。

このようなプラスチックは、安定性、耐久性のあることが特徴であり、植物保護資材以外でも、包装材、建築資材、自動車、その他様々な分野に使用され、大量消費されている。それらの使用後の廃棄処分方法としては、焼却処分や、埋め立て処分が挙げられるが、ポリオレフィンやポリ塩化ビニル等の難分解性の樹脂は、焼却の際には高発熱量による焼却炉の損傷や、有害性廃ガスの発生が問題となり、一方、埋め立て処分の場合は、環境中にいつまでも残留することによる環境汚染が問題になっている。

【0003】

そこで、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、低置換度セルロース系エステル、微生物による天然ポリエステル樹脂、化学合成による脂肪族ポリエステル樹脂等が生分解性のあるプラスチックとして、製造法、用途等が検討されている。これらの内、加工性、コスト、機械特性、耐水性等の点で比較的バランスがとれていて、様々な用途に使いやすい樹脂として、化学合成で得られる脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

【0004】

脂肪族ポリエステル樹脂は、 α ， ω -2官能脂肪族アルコールと、 α ， ω -2官能脂肪族ジカルボン酸の重縮合で得られるポリエステル樹脂で代表されるが、一般的に融点が低く、従来のポリオレフィンの代替としては使用できるものではない。ところが、ある種のポリエステル樹脂は融点が100℃以上で、熱可塑性を有することが知られており、合成検討が行われてきた。すなわち、コハク酸と1，4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1，4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂

脂等がそれらに相当する。このうち、シュウ酸から得られるポリエステル樹脂は特に熱安定性が悪く、高分子量に至らないが、コハク酸から得られるポリエステル樹脂は熱安定性が比較的良好であり、合成の工夫が行われてきた。しかし、これらコハク酸系の脂肪族ポリエステル樹脂であっても、一般的な装置を用いて重縮合する場合、高分子量にするのは難しく、実用的な機械強度を有する樹脂は得られにくい。

【0005】

そこで、ポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネート等を用いてウレタン結合により高分子量化することが行われている。ここで用いるポリイソシアネートは芳香族系よりも脂肪族系の方が生分解性に優れた性質を示すことから、ヘキサメチレンジイソシアネート等がしばしば用いられる。

このようにして、低分子量の脂肪族ポリエステル樹脂を高分子量化し、機械特性を確保して、種々の加工に対応させているのが現状である。

【0006】

ところが、これら脂肪族ポリエステル樹脂であっても結晶性が高かったり、前記のようにウレタン結合を樹脂分子内に導入した場合、微生物による生分解性が通常低下する。このことは、樹脂の非晶部分から生分解が進み、結晶部分は分解しにくく、残りやすいことが知られていること、またポリオールとして生分解性に優れるポリカプロラクトンポリオールを用いても、ポリイソシアネートにヘキサメチレンジイソシアネートを用いたカプロラクトン系のポリウレタンの生分解性は、JIS K 6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、殆ど分解が認められないという結果になることから明かである。このような傾向は、比較的低密度のウレタン結合含有樹脂においても認められることから、本来生分解性のあるポリエステル樹脂も高分子量化のために含まれることとなる数重量%程度の少量のウレタン結合の存在により、生分解性が低下する原因になっていることが多い。事実、数平均分子量10,000程度のコハク酸系のポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネートを用いて4~5個つないで数平均分子量40,000~50,000に高分子量化したポリエステル樹脂をJIS K 6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、

難分解性という評価結果になる。

また、これらコハク酸系の脂肪族ポリエステル樹脂で、高分子量にしたものでも生分解性は十分ではない。

したがって、これらの樹脂を使用しても生分解性の良好な植物保護資材は得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、動物による食害を防ぐための、生分解性の改善された樹脂製植物保護資材を提供することである。

【0008】

【問題点を解決するための手段】

単一の樹脂では、それを効率よく分解する菌が存在する環境で生分解性を示すが、より分解性の良好な樹脂を配合・混練することにより、混練した樹脂を分解する菌が環境中に存在する確率が上がることで、更に一旦分解が始まると、表面積が広がり、表面が親水性になり、菌が生育しやすくなる環境ができること等の理由により、単一の樹脂の場合より、分解性が向上する場合もある。

本発明者等は、それ自体では比較的分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含み生分解性が低くなったポリエステル樹脂に対し、より生分解性が高いポリカプロラク톤を配合し、混練することにより、生分解性が著しく向上することを見い出した。

すなわち、混練樹脂組成物を構成する生分解性の低いポリエステル樹脂の単独での分解率と含有比率、生分解性の高いポリカプロラク톤単独での分解率と含有比率から期待される分解率よりも高分解率が得られることを見い出した。またポリカプロラク톤は融点が60℃と低いので、これを混練することで樹脂組成物全体の融点が低くなるのが通常考えられるが、実用上問題ない融点低下の範囲に納まる比較的少量のポリカプロラク톤の配合・添加により、それ自体では比較的分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂の生分解性を著しく改善出来ることを見い出した。

そして、このような混練樹脂組成物を植物保護資材に成形して、木の幹等に巻

き付けることにより食害が防げること、使用後は容易に分解して植物の生育に妨げにならないこと、タルク配合によりさらに生分解性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち本発明の第1は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部とポリカプロラクトン1～200重量部からなるポリエステル樹脂組成物を成形してなる植物保護資材を提供する。

本発明の第2は、脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸及び／又はアジピン酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂である本発明の第1記載の植物保護資材を提供する。

本発明の第3は、脂肪族ポリエステル樹脂が1,4-ブタンジオールをジオール成分とするポリエステル樹脂である本発明の第1又は2に記載の植物保護資材を提供する。

本発明の第4は、脂肪族ポリエステル樹脂がポリエステル樹脂を脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化したものである本発明の第2又は3に記載の植物保護資材を提供する。

本発明の第5は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部とポリカプロラクトン1～200重量部からなるポリエステル樹脂組成物100重量部に対して無機充填剤5～100重量部を配合して得られる本発明の第1～4のいずれかに記載の植物保護資材を提供する。

本発明の第6は、無機充填材がタルクである本発明の第5に記載の植物保護資材を提供する。

本発明の第7は、ネット又はシートに成形された本発明の第1～6のいずれかに記載の植物保護資材を提供する。

【0010】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂としては特に限定されるものではないが、融点が100℃以上で、熱可塑性を有するもの、比較的生分解性の高いものが好ましく、前記コハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエ

ステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂等が例示できるが、特に好ましくはコハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂である。

【0011】

本発明で使用するウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂は、前記脂肪族ポリエステル樹脂を、好ましくは脂肪族ジイソシアネート化合物により高分子量化したものである。脂肪族ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル $\{ \text{OCN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NCO})(-\text{COOCH}_3) \}$ 、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が例示されるが、中でもヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。またウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂の好ましい数平均分子量としては、20,000以上、更に好ましくは40,000以上の範囲である。

ウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂としては、昭和高分子(株)製ビオノーレ(#1000シリーズ、#3000シリーズ等)が知られている。

本発明ではウレタン結合を含まない脂肪族ポリエステル樹脂もウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂も共に脂肪族ポリエステル樹脂という。

【0012】

本発明で使用するポリカプロラク톤は、例えばアルコールなどの活性水素を開始剤として、これにε-カプロラク톤を常法の開環重合により重合して得られるものである。前記開始剤の官能数は、特に制限はなく、2官能や3官能のものが好ましく使用できる。ポリカプロラク톤の分子量は、低分子量から高分子量まで使用できるが、低分子量のポリカプロラク톤を使用した場合は、混練樹脂の耐熱性や機械強度の低下が大きくなるので添加量が制限されるが、樹脂組成物の熔融粘度が低下し、成形性が向上する等のメリットが現れる。しかし高分子量のポリカプロラク톤を使用する方が配合率を多くすることができ、耐熱性、機械特性、生分解性をいずれも高くバランスさせることが可能であり、より好ましい。具体的には数平均分子量で1,000~200,000、更には5,000

0~100, 000のポリカプロラクトンが好ましく使用できる。なお、200, 000よりも高い数平均分子量を有するものも問題なく使用可能であるが、このような分子量の非常に高いポリカプロラクトンを得るのは難しく、現実的ではない。また、使用するポリカプロラクトンは、 ϵ -カプロラクトンの単独重合体以外に、バレロラクトンや、グリコリド、ラクチドなどのコモノマー構成単位を、例えば20モル%以下含まれる共重合体も使用可能である。

【0013】

脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの配合割合は、双方の分子量、要求される生分解性にもよるが、前者100重量部に対し後者が1~200重量部、更に好ましくは5~50重量部、特には20から40重量部の範囲である。

【0014】

脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンを混練する場合は、両者に相溶性の有ることが混練して得られる樹脂組成物の機械特性の面から好ましいが、両者の相溶性が無い場合は、例えば、被混練樹脂成分とポリカプロラクトン成分の共重合体等の相溶化剤、例えば両者の中間の極性を有する樹脂等の添加も好ましく使用できる。

【0015】

本発明の植物保護資材は、ネットの機械的物性や加工物性を向上させるために、必要により他の生分解性樹脂を配合することができる。

他の生分解性樹脂としては、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸或いはこれらのヒドロキシカルボン酸と前記脂肪族ジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール等の炭素数2~10の脂肪族ジオールとからなる脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、澱粉、セルロース、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物を添加できる。これらの他の生分解性樹脂は前記脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトン1~200重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物100重量部に対して1~100重量部添加することができる。

【0016】

また本発明において生分解性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、樹脂成分の生分解性を阻害しない限り、種々の樹脂添加剤を配合することができる。

樹脂添加剤としては可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物が挙げられる。

【0017】

可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物が例示される。具体的には、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DOP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP) 等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DOA)、アジピン酸ジイソデシル (DIDA) 等のアジピン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル (DOZ) 等のアゼライン酸エステル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤であり、これらは一種または二種以上の混合物で用いられる。

これら可塑剤の添加量としては、用途によって異なるが、一般には前記脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部に対してポリカプロラクトン 1~200 重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物 100 重量部に対して、5~15 重量部の範囲が好ましい。

【0018】

熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。

塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種また

は二種以上の混合物として用いることができる。

また、屋外で使用する場合に、光安定剤を加えることができる。光安定剤としては、旭電化（株）製「MARK 1413」、チバガイギー（株）製 TINUVIN 326 等が挙げられる。

安定剤の添加量としては、前記脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部に対してポリカプロラクトン 1～200 重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物 100 重量部に対して、0.5～10 重量部の範囲である。

【0019】

滑剤としては、内部滑剤、外部滑剤として一般に用いられるものが使用可能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリクリセロール、金属石鹸、変性シリコンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。

滑剤を選択する場合には、ラクトン樹脂やその他の生分解性樹脂の融点に応じて、その融点以下の滑剤を選択する必要がある。例えば、脂肪族ポリエステル樹脂の融点を考慮して、脂肪酸アミドとしては 160℃ 以下の脂肪酸アミドが選ばれる。

配合量は、前記脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部に対してポリカプロラクトン 1～200 重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物 100 重量部に対して、滑剤を 0.05～5 重量部を添加する。5 重量部を越えると物性も低下する。

環境汚染を防止する観点から、安全性が高く、且つ FDA（米国食品医薬品局）に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドが好ましい。

【0020】

光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベ

ンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α 、 α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアンニンなどの光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレン-酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。これらの光分解促進剤は、1種又は2種以上併用できる。

【0021】

生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数2～6程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数2～6程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数1～4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2～6程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。これらの生分解促進剤は1種又は2種以上併用できる。

【0022】

充填材としては、例えば炭酸カルシウム、マイカ、珪酸カルシウム、タルク、ホワイトカーボン、石綿、陶土（焼成）、麦飯石、ガラス繊維、各種の酸化チタン等の無機充填剤を添加することができる。これらの添加量はポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂の合計100重量部に対して5～100重量部である。

【0023】

植物保護資材には動物の食害を防ぐために、忌避剤を添加することができる。忌避剤としては、テルペン系化合物、シクロヘキシミド、ノナノイルバニリルアミド等の有機化合物、銅粉、硫黄粉等の無機化合物が挙げられる。忌避剤は脂肪族ポリエステル樹脂とカプロラクトンの合計100重量部に対して0.001～1重量部配合される。

【0024】

ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂と必要に応じて添加される樹脂添加剤あるいは添加剤等の混練方法は、一般的な方法が好ましく使用でき、具体

的にはペレットや粉体、固体の細片等をヘンシェルミキサーやリボンミキサーで乾式混合し、単軸や2軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなどの公知の熔融混合機に供給して熔融混練することができる。また、液状のポリカプロラクトンを添加する場合でも、同様の方法で混練することができる。

【0025】

上記の混練物は、植物保護資材に成形される。植物保護資材の形状としてはネット、シート、メッシュシート、グリッド、棒、筒等が挙げられ、本発明ではこれらを植物保護資材と総称する。

ネットは繊維を縦及び横に組み合わせて固定したものである。縦糸と横糸を組み合わせて固定するには織ったり、接着したり、融着したりして行う。ネットとしては、厚さ、幅、高さは上記シートと同様である。ネットを構成する繊維又は繊維束の太さは植物、被害を及ぼす動物等の種類、風の強さ等によるが、100～10,000デニールが好ましい。また、ネットのメッシュは0.1～100mmである。ネットは樹木の幹の周りに直接巻き付けてもよいし、支柱を果樹の周囲に巡らせて、支柱に固定してフェンス様に使用することもできる。

シートとしては、厚さ0.1mm～10mm、好ましくは0.5～5mmであり、高さ及び幅は特に限定はなく、植物の大きさに合わせて、広幅、長尺物から切断されるか、又は一定の規格のものを成形してそれを複数枚使用して所望の幅、長さのものを形成してもよい。シートの表面には格子状に凹凸を設けて補強作用を持たせるようにすることができる。シートの使用方法是ネットと同じである。メッシュシートは上記シートに孔をあけるか、又は穴あきシートに成形されたものである。孔の形状は円、四角、亀甲等任意のものが使用できる。メッシュシートの厚さ、長さ、幅は上記シートと同じであり、メッシュを構成する縦部材と横部材の太さは0.1～10mm、目開きは0.1～10mmである。使用方法是シートと同じである。

グリッドは、全体の形状が柵又は垣根状のものであり、メッシュシートの縦部材と横部材が棒状又は板状のものであり、強度を要する場合に使用される。部材の太さ又は最大幅は1～100mm、目開きは10～500mmである。縦及び

横の部材は交点で、はめ込み、接着又は融着されている。グリッドは予め所望の形状に成形するか、単位形状に成形して組み合わせて使用するか、または縦及び横の部材を成形後、交点をはめ込み、接着又は融着して製造することができる。グリッドは、植物全体をカバーしたり、果樹等の周辺を囲うために使用することができる。

棒あるいは筒は、これらを植物の周囲の地面に柵状に突き刺して動物の侵入を防いだり、同時に植物の傾斜、転倒を防止する支柱の役割もする。

【0026】

植物保護資材の成形方法としては、射出成形、押出成形、トランスファー成形、圧縮成型、ブロー成形等の各種成形方法が使用できる。

例えば、ネットの成形方法としては、ミカン入れ網を作るダイヤ目合ネット方式やスクエア目合ネット方式で成形してもよいし、縦糸と横糸をそれぞれ金型から押出し融着する方法でもよい。縦糸と横糸は編まれてから加熱融着されてもよい。また、ネットを形成する糸は延伸されていてもよい。

シートの成形方法としては、Tダイ押出し、ブロー、カレンダー成形等が挙げられる。

その他メッシュやグリッドの成形方法としてはプラスチック製の簞、ざる、ゴルフクラブセパレーター、植栽用ネットもしくはフェンス等の射出成形等の方法が使用できる。

また、セルロース繊維等で作ったネットに上記脂肪族ポリエステルとポリカプロラク톤の組成物を溶解又は融解したものをコーティングして作成してもよい。

植物保護資材の寸法は、例えば幅が0.3～3mの長尺物、これらを任意の大きさに裁断したもの等が挙げられる。

【0027】

植物保護資材を適用される植物としては特に制限が無く、樹木、草、畑作物等何でもよい。

植物保護資材は、植物の幹等に巻いたり、根、芽、葉、花、実等の特定部分の周囲を覆ったり、植物にドーム状に被せたり、植物を柵状に囲ったりして使用する

ることができる。

また、植物保護資材のうち薄手に成形したものは植物の栽培で気温、光線調節用等に使用することができる。

【0028】

【実施例】

以下に実施例を挙げて詳細に説明するが、これらによって本発明を限定するものではない。

【0029】

(実施例1)

コハク酸 ($M_w = 118$) 35.4 重量部と1, 4-ブタンジオール ($M_w = 90$) 29.1 重量部とテトライソプロピルチタネート 0.02 重量部を攪拌機、分流通、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、200℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0.5 mmHg 以下に到達した後、200℃で5時間攪拌し、水及び過剰の1, 4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200℃でヘキサメチレンジイソシアネート ($M_w = 168$) を0.8 重量部添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂 (A) を合成した。ポリエステル樹脂 (A) の数平均分子量はGPCによる標準スチレン換算で約44,000、重量平均分子量は約185,000であった。

ポリエステル樹脂 (A) 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量70,000) 11.1 重量部をラボブラストミルに供給して150℃、30 rpmで混練し、トルクが安定した後、更に10分間加熱混練した。得られた樹脂組成物をスクエア目合ネット成形機で、縦ストランド及び横ストランド幅約1 mm、厚み0.5 mm、目開き2 mmになるように押出し、加熱融着し、ネットに成形された。ネットは製品幅60、長さ60 cmにカットされて植物保護資材とされた。

得られた植物保護資材は植物の若木の周囲を取り囲むように、縦方向の長さの半分が埋め込まれた。これによって野ウサギ等による食害が防がれ、植物は十分な大きさに成長し、また使用後植物保護資材は、自然環境下でその形状を保たな

いほどに崩壊、分解された。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を加熱プレス成形して $150 \times 150 \times 1$ mm シートを作製し、物性を測定した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱 (150°C , 10 分間) し、加圧成形 (150°C , 100 kg/cm^2 , 10 分間) した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。結果を表 1 に示す。

【0030】

(実施例 2)

ポリエステル樹脂 (A) 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製, 数平均分子量 70,000) 11.1 重量部、及びポリエステル樹脂 (A) 100 重量部と、ポリカプロラクトン 11.1 重量部の合計に対して、タルク 47.6 重量部 (全配合物中の 30 重量%) を配合し、ラボプラストミルに供給して 150°C 、30 rpm で混練し、トルクが安定した後、更に 10 分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を実施例 1 と同様にして成形し、幅 90 cm、長さ 180 cm にカットされて植物保護資材とされた。

得られた植物保護資材を樹木の幹の周囲に巻き付けた。これによって鹿等による食害が防がれ、また所定期間後植物保護資材は、自然環境下でその形状を保たないほどに崩壊、分解された。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0031】

(実施例 3)

コハク酸ジメチル ($M_w = 146$) 43.8 重量部、1,4-ブタンジオール 29.1 重量部、テトライソプロピルチタネート 0.02 重量部を攪拌機、分流通管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、 190°C で 2 時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、 $1 \sim 0.5 \text{ mmHg}$ で 200°C に昇温して 8 時間攪拌し、更に $0.5 \sim 0.1 \text{ mmHg}$ で $210 \sim 220^\circ\text{C}$ に昇温して 5 時間攪拌し、メタノール及び過剰の 1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂 (B) を合成した。ポリエステル樹脂 (B) の数

平均分子量は約 38,000、重量平均分子量は約 75,000 であった。

ポリエステル樹脂 (B) を 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 10,000) 11.1 重量部及びシクロヘキシミド 0.1 重量部を使用して実施例 1 と同様にして、植物保護資材を作成した。

得られた植物保護資材は、農作物用に使用されてネズミ、モグラによる食害を防止することができた。収穫後、植物保護資材は自然環境下で分解され、植物保護資材の形状が残っていなかった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0032】

(実施例 4)

ポリエステル樹脂 (B) 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 10,000) 11.1 重量部、及びポリエステル樹脂 (B) 100 重量部とポリカプロラクトン 11.1 重量部の合計に対して、タルク 47.6 重量部 (全配合物中の 30 重量%) になるように配合しラボプラストミルに供給して 150℃、30rpm で混練し、トルクが安定した後、更に 10 分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を使用して実施例 2 と同様にして植物保護資材を作成した。

得られた植物保護資材は、左右両端を支柱に固定して高さ 90cm、全幅約 5m のフェンス状にして、植物の動物による食害を防止した。フェンスが不要になったところで取り外し、切断して堆肥の中に放置し、自然分解させた。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0033】

(実施例 5)

ポリエステル樹脂 (A) 70 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」30 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様にして植物保護資材を成形した。

得られた植物保護資材を樹木の幹の周囲に巻き付けた。これによって鹿等によ

る食害が防がれ、また所定期間後植物保護資材は、自然環境下でその形状を保たないほどに崩壊、分解された。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にしてシートを作製し、生分解性を測定したところ 75% であった。

【0034】

(比較例 1)

ポリエステル樹脂 (A) のみから、実施例 1 と同様にして植物保護資材を作成したが生分解性は不十分であった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0035】

(比較例 2)

ポリエステル樹脂 (B) のみから、実施例 1 と同様にして植物保護資材を作成したが生分解性は不十分であった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0036】

(比較例 3)

ポリカプロラクトン PCLH7 (ダイセル化学工業製) のみから、実施例 1 と同様にして植物保護資材を作成したが機械物性、成形性が不十分であった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0037】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
破断強度 (kg/cm ²)	620	340	600	355	610
破断時伸び (%)	560	285	530	280	730
耐熱性 (°C)	115	115	118	118	60
生分解性 (分解率%)	36	40	2	15	81

機械特性：機械強度、破断時伸び測定は、サンプルは 3 号ダンベルを使用し、JIS 7112 に準じて行った。

耐熱性：樹脂片 (30×30×1 mm) を 2 枚重ねて、オープン中で加熱し、融着状況を観察し、融着が生じる最低温度を求めた。

生分解性：JIS K6950 に準じて、活性汚泥中での酸素消費量から生分解性を求めた。結果は 4 週間培養後の分解率で示した。

【0038】

(比較例 4)

低密度ポリエチレンを使用して植物保護資材を作成したが生分解性がない。

【0039】

この結果、実施例 1 及び 3 では生分解率は、36%と40%であり、ポリエステル樹脂 (A)、(B) およびポリカプロラク톤の混合比率から期待される生分解率 (実施例 1 では 10%、実施例 3 では 22%) よりも、それぞれ約 260%と 100%改善されていることが分かった。これはポリエステル樹脂 (A)、(B) はポリカプロラク톤により、誘引分解したものと考えることができる。

これに対して従来からのポリオレフィン製植物保護資材は生分解性がない。

以上のことから、ポリカプロラク톤を混練した樹脂組成物から得られた植物保護資材では、製造時に被混練脂肪族ポリエステル樹脂の融点低下等物性の低下を殆ど伴うことなく、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤混合による生分解性の改善効果が明らかである。

また、タルクを配合した植物保護資材では、さらに生分解性が向上する。

本発明の植物保護資材は植物の幹等に巻くなどして、植物のネズミ、モグラ、野ウサギ、鹿あるいは鳥等による食害を防止することが可能であり、内部に忌避剤を含む植物保護資材を使用することもできる。

【0040】

【発明の効果】

本発明により、脂肪族ポリエステル樹脂を使用して生分解性が改良された植物保護資材が容易に得られる。本発明の植物保護資材は、植物の動物による食害防止等に利用できる。

【表 2】

表 2

	実施例 2	実施例 4
組成比 (重量部)		
脂肪族ポリエステル (A)	49	—
脂肪族ポリエステル (B)	—	49
ポリカプロラク톤 PH7	21	21
タルク	30	30
比重 (g/cm ³)	1.46	1.45
ビカッ軟化点 (°C)	107	110
曲げ強度 (kg/cm ²)	430	440
引張強度 (kg/cm ²)	288 (降伏点)	290 (降伏点)
生分解性 (分解率%)	42	46

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 動物による食害を防ぐための、生分解性の改善された樹脂製植物保護資材を提供すること。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部とポリカプロラクトン 1～200 重量部からなるポリエステル樹脂組成物 100 重量部に対してタルク 5～100 重量部を配合して得られるポリエステル樹脂組成物をネットに成形して、ネットを樹木の幹に巻き付け動物の食害を防止する。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100090491
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビ
ル 三浦特許事務所
【氏名又は名称】 三浦 良和

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社